

EXTRAÇÃO E ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CORANTES NATURAIS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES (DSSC)

Ana Bárbara Moulin Cansian – ana_barbara_moulin@hotmail.com

Thiago Faria Martins – thiagofaria95@hotmail.com

Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Rural

Demetrius Profeti – dprofeti@gmail.com

Claudio Moises Ribeiro – cm_ribeiro@terra.com.br

Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química e Física

Resumo. *Impulsionadas pela escassez de recursos naturais e motivadas pela disponibilidade de radiação solar incidente no Brasil, novas tecnologias surgem e antigas tecnologias vêm sendo cada vez mais utilizadas na produção de energia elétrica a partir do Sol. Neste contexto, as células solares sensibilizadas por corantes aparecem como uma solução alternativa e promissora na produção de energia e inovação tecnológica. O custo e a dificuldade de obtenção do rutênio como base dos corantes aplicados nas células, induz a busca por corantes naturais de fácil e menos onerosa obtenção. O presente trabalho trata da extração de corantes provindos do repolho roxo (*Brassica oleracea*) e do fruto da palmeira Jussara (*Euterpe edulis*). Foram avaliadas as absorvâncias dos extratos obtidos em diferentes valores de pH em função do comprimento de onda. Com isso foi possível avaliar de maneira preliminar o potencial de tais corantes para aplicação nas células. Este trabalho faz parte de um esforço de se identificar espécies existentes no estado do Espírito Santo com potencial para produção de corantes e os próximos passos incluem a análise de outras espécies e montagem das células para medida de densidade de corrente.*

Palavras-chave: *Células solares sensibilizadas por corantes, corantes naturais, absorvância.*

1. INTRODUÇÃO

Segundo Ely e Swart (2014), cerca de 65% da energia produzida no mundo provém de combustíveis fósseis, sendo considerada termodinamicamente ineficiente quanto à conversão. Com isso, fontes limpas de geração de energia surgem como possíveis soluções da escassez dos recursos naturais e da preservação do meio ambiente.

A energia proveniente do Sol pode ser considerada inesgotável e há duas principais maneiras de se utilizar a mesma de forma direta: por meio do aquecimento ou da conversão da radiação solar em energia elétrica através das células fotovoltaicas. A primeira forma consiste na elaboração de projetos para que a radiação aqueça um fluido ou uma superfície de trabalho, por exemplo. Já as células fotovoltaicas produzem energia elétrica de forma direta (Galdino *et al.*, 2009).

A conversão direta da luz solar em eletricidade por meio da tecnologia fotovoltaica é uma das mais crescentes tecnologias para a geração de eletricidade. Segundo Green (2001), desde os primeiros dias da energia fotovoltaica, uma percepção comum foi que as células solares de primeira geração, constituídas de silício monocristalino e policristalino, acabariam por serem substituídas por uma de segunda geração, com uma tecnologia de filme fino, provavelmente, também envolvendo um semicondutor diferente. Sendo que, em 2014, essa tecnologia de segunda geração representou 9% da produção global (©Fraunhofer ISE, 2015), com seu maior nicho de mercado as usinas solares. Green argumenta ainda que a energia fotovoltaica de segunda geração acabará por chegar a suas próprias restrições de custo material, gerando uma de terceira geração, constituídas por células de multijunção, células sensibilizadas por corantes (DSSC) e células orgânicas. Este trabalho apresenta análises realizadas sobre possíveis corantes a serem utilizados em células de terceira geração.

No início da década de 1990, Michael Grätzel publicou suas descobertas sobre a célula sensibilizada por corantes. Sua estrutura básica consiste em um eletrodo positivo (placa de vidro condutora) onde há deposição de TiO_2 (dióxido de titânio) e de um corante, uma solução de eletrólito e um eletrodo negativo. Quando há incidência de radiação solar o corante adquire energia necessária para transferir elétrons para a superfície condutora coberta com uma fina camada de dióxido de titânio (TiO_2). Este elétron é então conduzido por meio de um circuito para o eletrodo negativo que transfere o elétron para o eletrólito que reconstitui o corante e assim o ciclo continua, fazendo com que exista corrente elétrica (Agnaldo *et al.*, 2006).

Os corantes com os quais se obteve as melhores eficiências para as células utilizam o rutênio, visto sua grande capacidade de transferir elétrons. Entretanto, complexos de rutênio podem representar uma ameaça ao meio ambiente além de sua síntese complexa. Complexos de rutênio têm também a tendência de se degradar na presença de água (Ludin *et al.*, 2014). Consequentemente, tais corantes são muito onerosos o que vem a tornar a produção da célula de Grätzel em escala comercial inviável. Uma solução são os corantes provenientes de frutos, folhas e flores que possuem pigmentos como clorofila, carotenóides, antocianinas e crocetas com potencial para aplicação nas células (Szostak *et*

al, 2014). Com isso, o presente trabalho busca por alternativas de corantes naturais que possam ser obtidos de forma mais fácil e de aplicação eficiente. Foram extraídos corantes do repolho roxo (*Brassica oleracea*) e do fruto da palmeira Jussara (*Euterpe edulis*), uma vez que possuem antocianinas capazes de atuar substituindo os complexos de rutênio nas células. Para avaliar se a utilização de tais corantes é viável realizou-se, por meio de um espectrofotômetro, análises de absorvância nas faixas de 250-800 nm em diferentes valores de pH. Com isso pôde-se observar em quais condições os corantes são capazes de absorver radiação no mesmo comprimento de onda da radiação solar, e assim avaliar, mais tarde, a capacidade desse corante injetar elétrons na célula.

Ludin *et al.* (2014) apresentam uma revisão de diversos substratos já estudados, revelando uma intensa atividade na busca de corantes naturais que possam resultar em células com eficiências compatíveis com a produção comercial. Corantes com picos de absorção variando entre 400 e 670 nm resultaram em células com eficiências de até 1,50% conforme mostrado na Fig. 1.

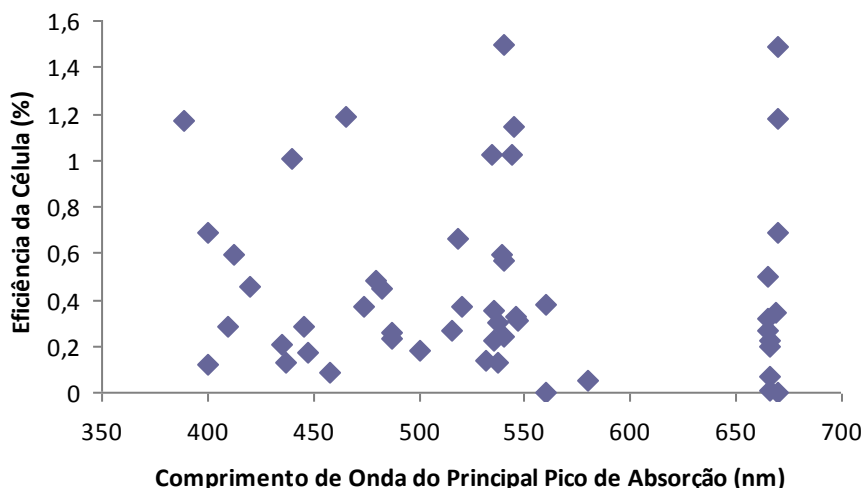


Figura 1 - Eficiência de células sensibilizadas por corantes naturais (elaborado a partir de Ludin *et al.*, 2014)

Por outro lado, corantes comerciais de diversas composições já permitiram a obtenção de algumas células com eficiências superiores a 5%. Uma vez que os corantes comerciais possuem alto valor para aquisição, a motivação do presente trabalho é buscar possíveis novos extratos com maiores eficiências em células. Apesar dos valores relativamente baixos de eficiência encontrados em células sensibilizadas por corantes naturais, sua utilização e estudos são justificados pelo seu custo de construção. Segundo Ludin *et al.* (2014) o extrato obtido a partir nabo vermelho que contém o pigmento betalaína registrou os maiores valores de eficiência em DSSC, cerca de 1,70%.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para as extrações e análises os seguintes reagentes foram utilizados: Ácido clorídrico (HCl), fosfato de sódio (Na_2HPO_4), álcool etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), sendo todos os reagentes PA, além da água deionizada. Equipamentos utilizados: espectrofotômetro UV e visível Thermo Scientific, modelo Genesys 10hv operado pelo software Vision Lite (Versão 2.2), rotavapor Fisatom, pHmetro Quimis e para as análises no espectrofotômetro utilizou-se uma cubeta de quartzo de 1 cm. Os corantes foram extraídos de folhas de repolho roxo da espécie "*Brassica oleracea*" e dos frutos da palmeira Jussara da espécie "*Euterpe edulis*".

Inicialmente foram preparados extratos do repolho roxo e do fruto Jussara com objetivo de obter as antocianinas presentes nos materiais, uma vez que a literatura reporta que as mesmas possuem potencial para aplicação em células. Na primeira etapa do processo, 25 g de repolho roxo foram macerados em 200 mL de uma solução etanólica a 70% acidificada com ácido clorídrico a pH 2,0 durante alguns minutos. Essa solução permaneceu a aproximadamente 5 °C por 24 horas para que as antocianinas presentes no material fossem liberadas para a mesma. Logo após as partículas sólidas foram separadas por filtração a vácuo. O extrato separado foi concentrado em um rotavapor a 55 °C em 30% do seu volume inicial (obtidos 60 mL de solução). Analogamente, a partir de 25 g do fruto Jussara extraiu-se as antocianinas. Os extratos concentrados foram armazenados em frascos de vidro protegidos da luz em ambiente refrigerado.

Em soluções aquosas, as antocianinas têm a capacidade de apresentar diferentes estruturas em função do pH. Essas colorações podem ser facilmente identificadas por observações visuais. Para comprovar a variação da coloração e, conseqüentemente, a variação nas faixas de absorção no visível dos extratos concentrados dos frutos da Jussara e do repolho roxo, utilizou-se solução tampão citrato/fosfato variando-se o pH. Com as extrações prontas foram retiradas alíquotas de 0,2 mL do extrato do fruto da Jussara e 0,5 mL do extrato do repolho roxo e completou-se balões de 25 mL

com soluções tampão de diferentes valores de pH. Analisou-se a absorvância através de um espectrofotômetro (250nm-800nm) das soluções em pH: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0. Para o presente trabalho não foram determinadas as concentrações dos corantes analisados, porém sabem-se as quantidades dos materiais utilizados nas extrações. Como o corante é apresentado como uma mistura homogênea e todas as alíquotas foram retiradas desta mistura, conclui-se que as mesmas possuem a mesma concentração do corante extraído, Uma vez que objetiva-se obter corantes que possam ser utilizados em células, analisou-se a absorvâncias dos extratos obtidos em diferentes valores de pH por meio de gráficos, para análise do comportamentos dos mesmos no mesmo intervalo de comprimento de onda que o Sol é capaz de emitir.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os corantes extraídos, conforme explicitado neste trabalho foram analisados. Preparou-se 8 soluções tampão para avaliação da absorvância nos diferentes valores de pH.

A Fig. 2 contém as análises para o repolho roxo. Observa-se que há diferentes picos de absorvâncias nos diferentes valores de pH analisados. Segundo Chiang-Yu e Ban-Dar (2013), as antocianinas presentes no repolho roxo podem existir em várias formas moleculares diferentes quando em solução aquosa. Cada estrutura presente em solução absorve em uma faixa diferente de comprimento de onda. Sendo assim, em diferentes pHs as moléculas dominantes absorvem radiação e emitem colorações diferentes. Isso explica a disparidade de absorção apresentada na Fig. 2. Uma vez que para o funcionamento das DSSCs é necessário que elétrons presentes no corante sejam excitados através da luz solar e posteriormente liberados para o circuito, espera-se que a absorvância dos corantes aqui analisados apresente valores mais altos na faixa do visível (400nm-700nm) no espectro solar. O maior pico de absorvância para o repolho roxo ocorreu para o pH igual a 9,0. Ainda assim, espera-se que outros picos também ofereçam eficiência similar quando aplicados nas células. Analisando o gráfico, espera-se que as células apresentem bons indicadores para o corante extraído do repolho roxo para os valores de pH: 2,0; 3,0; 7,0; 8,0 e 9,0, uma vez que valores de absorvância de até 0,4 foram obtidos. Sendo assim, pela Lei de Beer, para esse valor de 0,4 quase 60 % da luz é absorvida naquele comprimento de onda. Nas pesquisas de Chiang-Yu e Ban-Dar (2013) as células testadas com extrato de repolho roxo foram mais eficientes com pH igual a 8,0. Já nas pesquisas de Dumbrava *et al.* (2008) as melhores eficiências de células foram encontradas para os maiores picos, encontrados em pH igual a 3,0.

A partir da Fig. 3 pode-se avaliar de maneira análoga os valores de absorvância no espectro visível do extrato do fruto da palmeira Jussara. Na faixa de 400 nm a 700 nm este corante comporta-se de forma um pouco diferente em alguns pHs. Note que nos valores de pH 7,0; 8,0 e 9,0 começam a surgir mais de um pico, e a área abaixo da curva se torna maior. Na análise deste gráfico obteve-se valores de até aproximadamente 0,63 para absorvância, apresentando uma transmitância de 23% , ou seja, 77% da luz é absorvida na faixa do visível. Por tal informação, presume-se que o corante extraído do fruto da palmeira Jussara também venha a ser mais eficiente nas aplicações em células solares de terceira geração nos valores de pH: 2,0; 3,0; 7,0; 8,0 e 9,0, que são os mesmos valores analisados para o repolho roxo. Mais ainda, espera-se que este extrato apresente características ainda melhores, para aplicação, visto o aparecimento de mais de um máximo local na curva de absorvância. Não se identificou pesquisas no meio científico, envolvendo aplicação do extrato do fruto da palmeira Jussara em células solares sensibilizadas por corantes, até o presente momento. Assim, as análises aqui propostas tornam-se bases do trabalho em andamento para analisar o comportamento deste em DSSC.

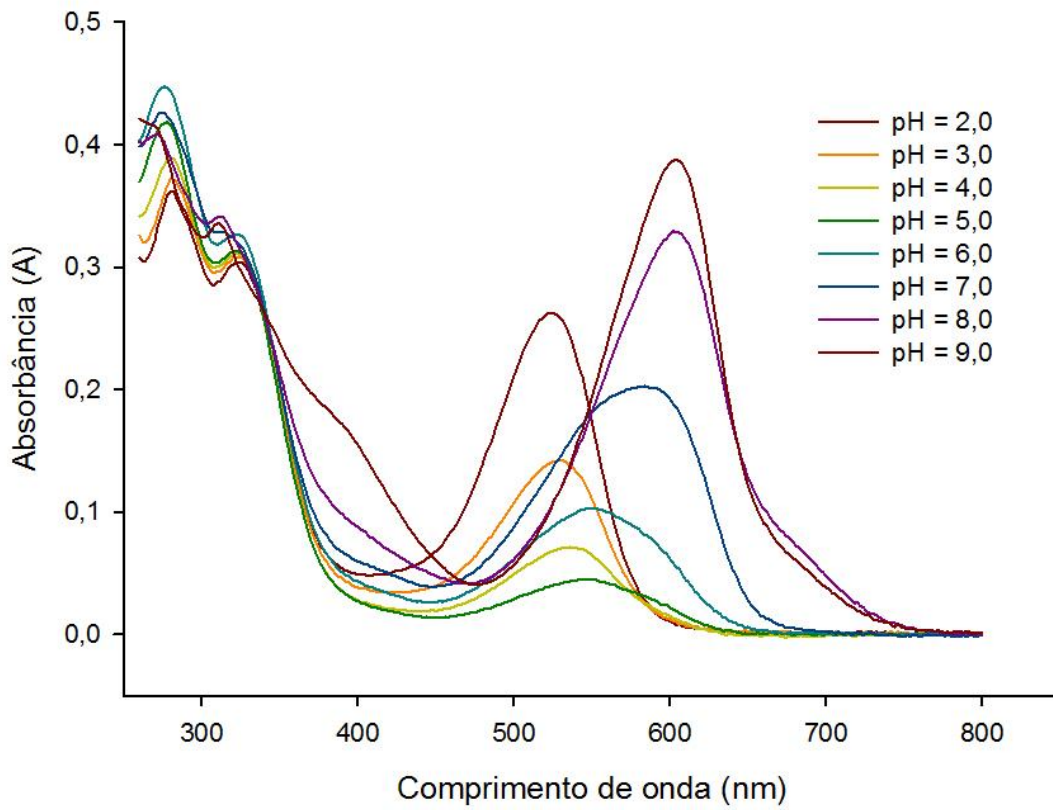


Figura 2 - Curvas de absorvância em função do comprimento de onda para o extrato obtido a partir do repolho roxo.

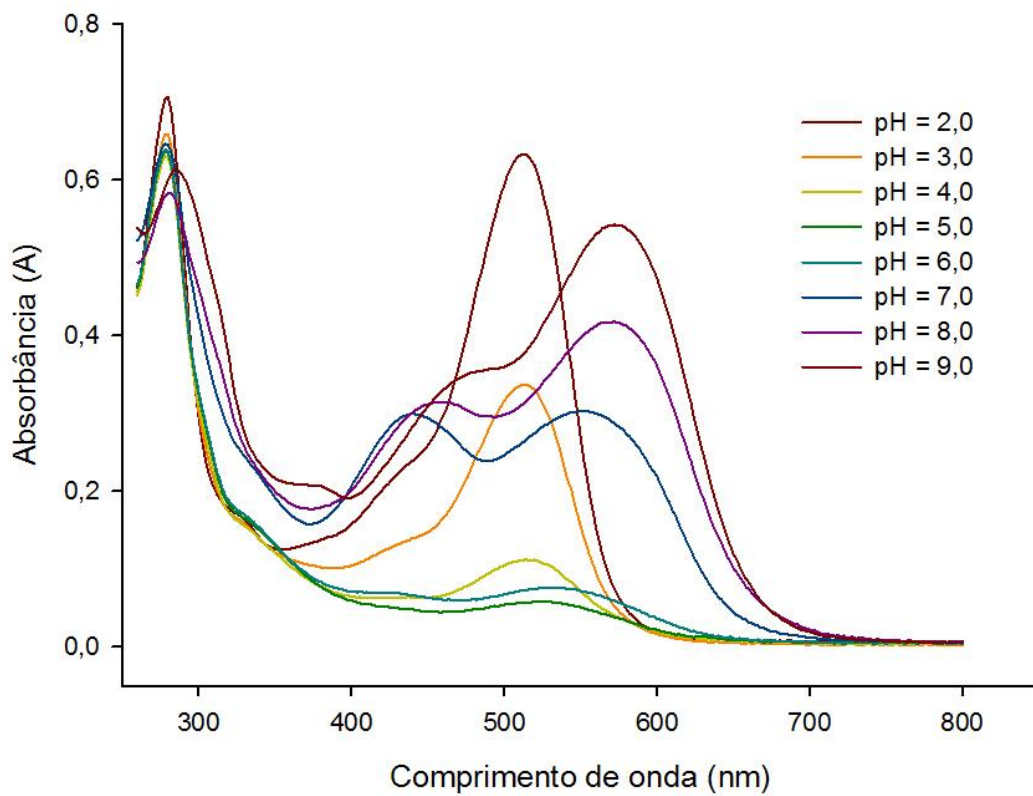


Figura 3 - Curvas de absorvância em função do comprimento de onda para o extrato obtido a partir do fruto da palmeira Jussara.

As Tabs. 1 e 2 contem os comprimentos de onda em que os valores da absorvância foram os maiores obtidos na região do visível em cada pH, para os extratos de repolho roxo e do fruto da palmeira Jussara, respectivamente.

Tabela 1 - Comprimento de onda que apresentou maior pico na região do visível para o extrato da folha do repolho roxo.

pH	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Comprimento de onda (nm)	523	531	536	545	549	581	602	604
Absorvância (A)	0,2629	0,1428	0,0715	0,0455	0,1032	0,203	0,3291	0,3877
Transmitância (%)	54,6	72,0	84,8	90,1	78,8	62,7	46,9	41,0

Tabela 2 - Comprimento de onda que apresentou maior pico na região do visível para o extrato do fruto da palmeira Jussara.

pH	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Comprimento de onda (nm)	513	513	513	401	534	549	569	572
Absorvância (A)	0,6337	0,3373	0,1125	0,0586	0,0766	0,3032	0,4183	0,5425
Transmitância (%)	23,2	46,0	77,2	87,4	83,8	49,8	38,2	28,7

4. CONCLUSÃO

Das análises gráficas realizadas neste trabalho, pode-se concluir que os dois extratos analisados, o repolho roxo e o fruto da palmeira Jussara, possuem potencial para aplicação de seus corantes em células solares. Espera-se, a partir das análises preliminares, que o corante extraído do fruto da palmeira Jussara tenha maior eficiência na aplicação em células solares em comparação ao corante extraído do repolho roxo. Como mencionado, não se identificou pesquisas no meio científico, envolvendo aplicação do extrato do fruto da palmeira Jussara em células solares sensibilizadas por corantes, até o presente momento.

Este trabalho faz parte de um esforço de se identificar espécies existentes no estado do Espírito Santo com potencial para produção de corantes e os próximos passos incluem a análise de outras espécies e montagem das células para medida de densidade de corrente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PRPPG pelo apoio do Programa Institucional de Iniciação Científica (PIIC) da UFES. Os autores agradecem também ao Laboratório de Química de Alimentos, coordenado pela professora Pollyanna Ibrahim, e às suas alunas orientadas de mestrado Emília França e Marina Carvalho.

REFERÊNCIAS

- Agnaldo, J. S., Bastos, J. B. V., Cressoni, J. C., Viswanathan, G. M., 2006. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28, nº 1, p. 77-84.
- Galdino, M. A. E., Lima, J. H. G., Ribeiro, C. M., Serra, E. T., 2009. O Contexto das Energias Renováveis no Brasil. Centro de pesquisas de energias elétricas – CEPEL. Editora Direng. Rio de Janeiro.
- ©Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report; Freiburg, 17 de Novembro de 2015. Acesso em 21 de fevereiro de 2016. Disponível em: < <https://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf>>.
- Green, M. A., 2001. Third Generation Photovoltaics: Ultra-High Efficiency at Low Cost. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, v. 9(2), p. 123-135.
- Szostak, R.; Souza, E. C. F., Antunes, S. R. M., Borges, C. P. F., Antunes, A. C., Andrade, A. V. C., Abril de 2014. Células solares (DSSC) sensibilizadas com antocianinas extraídas das cascas de uvas “Vitis Labrusca”. V CBENS – V Congresso Brasileiro de Energia Solar, Recife - Pernambuco.
- Ely, F., Swart, J. W., Outubro de 2014. Energia solar fotovoltaica de terceira geração. O setor elétrico – Espaço IEEE, p. 138-139.

- Chiang-Yu, C; Ban-Dar, H., Setembro de 2013. Optimization of the dye-sensitized solar cell with anthocyanin as photosensitizer. *Solar Energy* 98, p. 203-211.
- Dumbrava, A. *et al.*, Novembro de 2008. Dye-sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO₂ and Natural pigments. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, Vol. 10, No. 11, p. 2996 – 3002.
- Ludin, N. A. *et al.*, Janeiro de 2014. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, p 386 - 396.

EXTRATION AND ANALYSIS SPECTROPHOTOMETRIC OF NATURAL DYES FOR APPLICATION IN DYES-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSC)

Abstract. *Driven by the scarcity of natural resources and motivated by the availability of solar radiation, new technologies emerge and old technologies are being increasingly used for power production. In this context, solar cells sensitized by dyes (third-generation cells) appear as a good solution for energy production and technological innovation. Significant cost and difficulty in obtaining ruthenium complexes to be used as a dye in DSSCs, have pushed the search for natural dyes. This work covers dye extraction of stemmed red cabbage (*Brassica oleracea*) and the fruit of the Jussara Palm (*Euterpe edulis*). Absorbance of extracts obtained at different pH values were evaluated as a function of wavelength. This allowed a preliminary analysis of extracts to be used in DSSCs. This work is part of an effort towards identifying new species in the state of Espirito Santo that may fit natural dyes requirements for DSSCs and next steps include analysis of other plants and assembly of the cells for current density measurement.*

Key words: *Dye-sensitized Solar Cells, Natural Dyes, Absorbance.*